

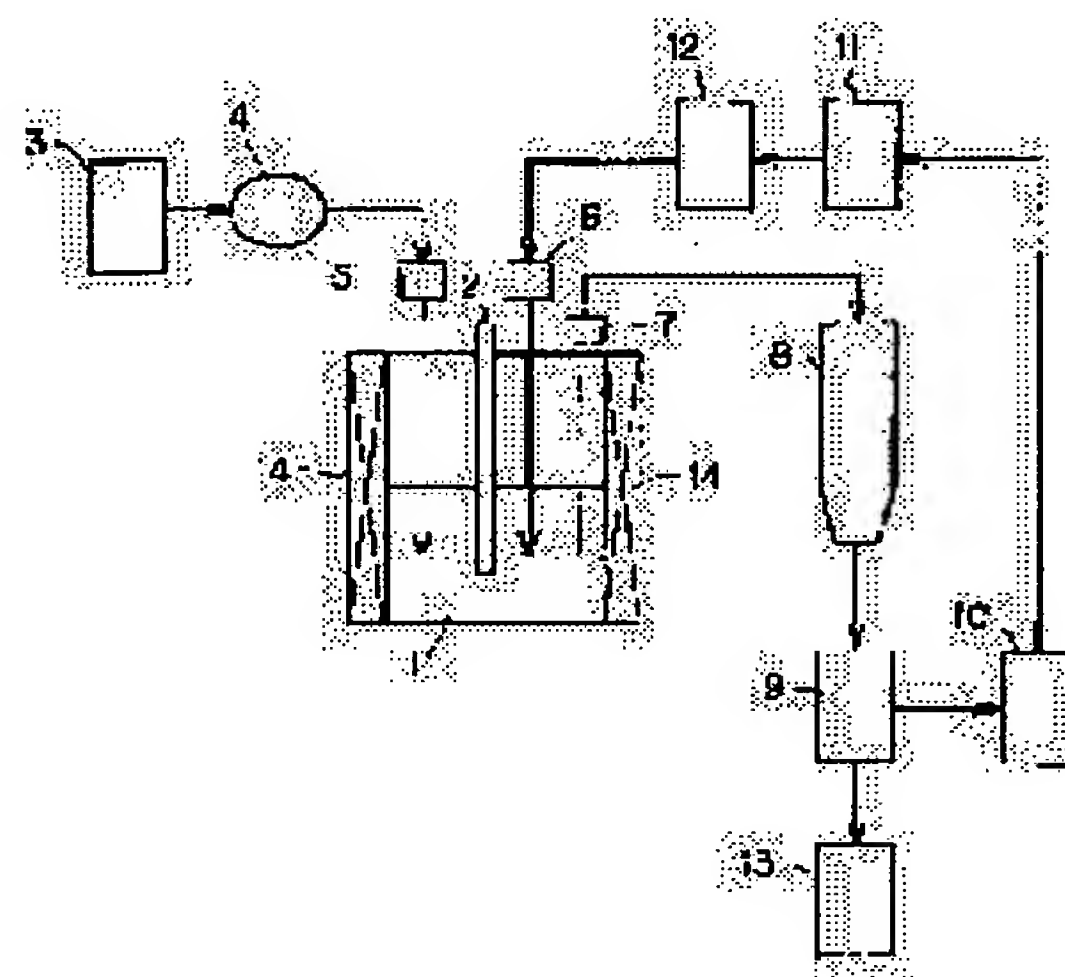
(43)Date of publication of application : 17.07.2001

C22B 9/10

NKR:KK

FUTAGAMI AI

SOLUTION: A reduction reaction is induced in the presence of halogenated molten salt in a method for production metallic titanium by reducing titanium tetrachloride by using a reducing agent metal.



[Number of appeal against examiner's decision of rejection] **2005-01525**

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

27.01.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-192748
(P2001-192748A)

(43)公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 2 B 34/12	1 0 2	C 2 2 B 34/12	1 0 2 4 K 0 0 1
5/04		5/04	
9/10	1 0 1	9/10	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

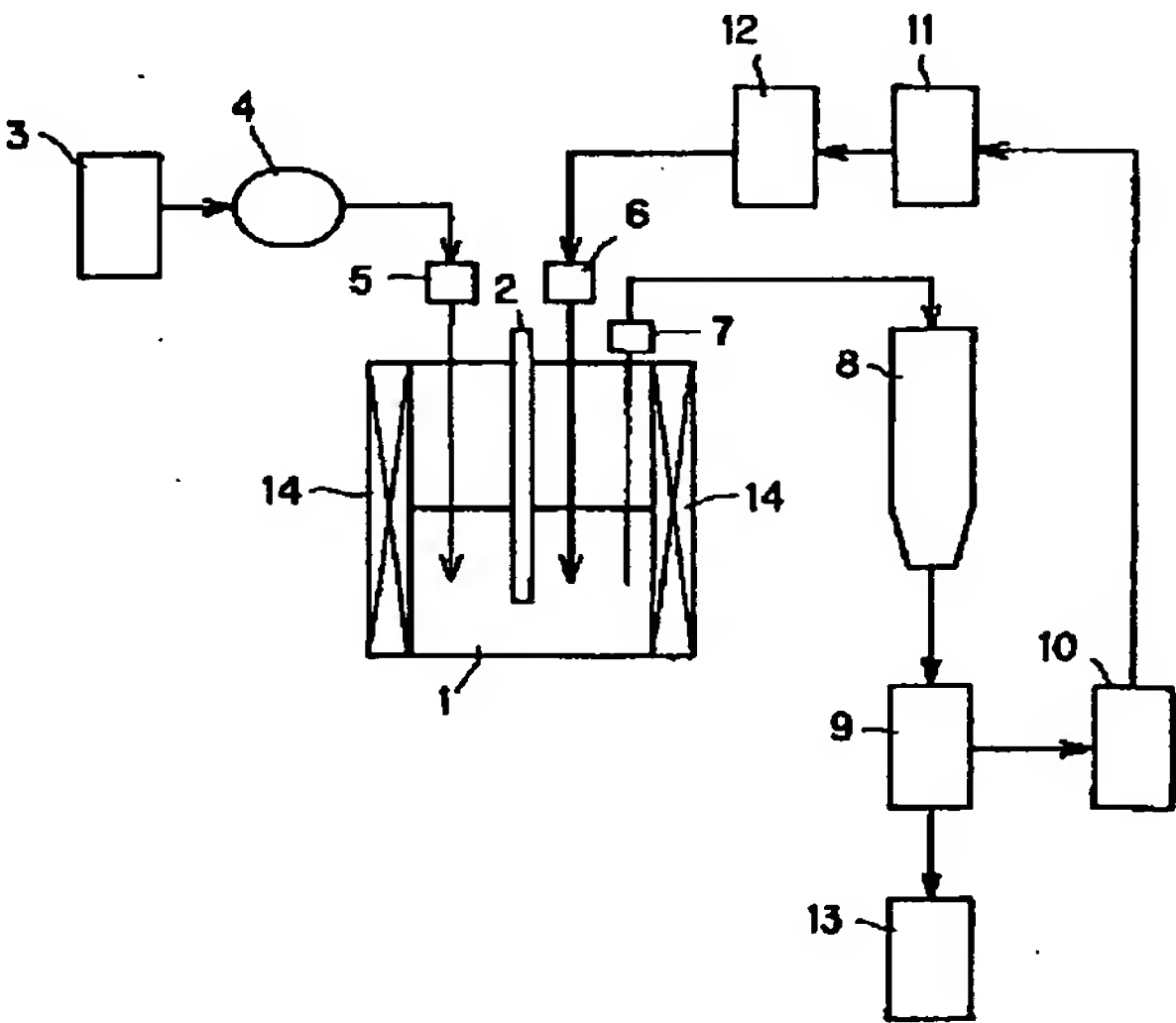
(21)出願番号	特願2000-5973(P2000-5973)	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成12年1月7日(2000.1.7)	(71)出願人	591006298 鋼管計測株式会社 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号
		(71)出願人	500018907 有限会社エヌ・ケイ・アール 東京都千代田区神田錦町2丁目11番地
		(72)発明者	梅津 良昭 宮城県仙台市泉区寺岡1丁目10番24号
		(74)代理人	100083839 弁理士 石川 泰男
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 金属チタンの製造方法および装置

(57)【要約】

【課題】 従来法に比べて金属チタンを容易且つ安価に製造することができる。

【解決手段】 四塩化チタンを還元剤金属を用いて還元して金属チタンを製造する方法において、ハロゲン化溶融塩の存在下において還元反応を起こさせる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 四塩化チタンを還元剤金属を用いて還元して金属チタンを製造する方法において、ハロゲン化溶融塩の存在下において還元反応を起こさせることを特徴とする金属チタンの製造方法。

【請求項 2】 前記四塩化チタンを気化することを特徴とする、請求項 1 記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 3】 前記ハロゲン化塩は、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムまたはそれらの混合物、その他のハロゲン化物またはその混合物であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 4】 前記還元剤金属は、マグネシウムまたはナトリウムであることを特徴とする、請求項 1 から 3 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 5】 前記還元剤金属を溶融状態に維持して前記四塩化チタンを還元することを特徴とする、請求項 1 から 4 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 6】 反応生成物である金属チタンとハロゲン化塩とを生成物分離装置によって連続的に分離することを特徴とする、請求項 1 から 5 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 7】 電解装置によってハロゲン化塩から金属のみを分離し、このようにして分離した金属を前記還元剤金属として循環使用することを特徴とする、請求項 1 から 6 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造方法。

【請求項 8】 ハロゲン化塩、四塩化チタンおよび還元剤金属とを所定温度の基で反応させるための反応容器と、前記反応容器内の反応生成物を金属チタンとハロゲン化塩とに分離するための生成物分離装置とを備えたことを特徴とする金属チタンの製造装置。

【請求項 9】 前記四塩化チタンを気化して前記反応容器内に装入するための四塩化チタン搬送手段を備えていることを特徴とする、請求項 8 記載の金属チタンの製造装置。

【請求項 10】 前記還元剤金属を溶融状態に維持して前記反応容器内に装入するための還元剤金属搬送手段を備えていることを特徴とする、請求項 8 または 9 記載の金属チタンの製造装置。

【請求項 11】 反応生成物である金属チタンとハロゲン化塩とを連続的に分離するための生成物分離装置を備えていることを特徴とする、請求項 8 から 10 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造装置。

【請求項 12】 ハロゲン化塩から金属のみを分離し、このようにして分離した金属を前記還元剤金属として循環使用するための電解装置を備えていることを特徴とする、請求項 8 から 11 のうちの何れか 1 つに記載の金属チタンの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、金属チタンの製造方法および装置、特に、従来法に比べて金属チタン粉を容易且つ安価に製造することができる、金属チタンの製造方法および装置方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属チタンの製造方法には、従来から種々のものが知られている。その 1 つにクロール法が知られている。

【0003】このクロール法は、四塩化チタンを還元剤金属である金属マグネシウムによって還元して、金属チタンを得るのものであるが、この還元にあたっては、常圧または減圧下の還元容器内に予め金属マグネシウムを装入し、マグネシウムの溶融温度以上、1000℃程度以下の温度に保ち、マグネシウムを静的に保持した反応容器内に四塩化チタンを滴下し、このときの反応によって生成した塩化マグネシウムを抜き取りながら還元反応を行わせる。反応終了後、冷却する。このとき 7 トン程度の容量で反応と冷却に約 200 時間という長時間を要する。

【0004】反応生成物は、金属チタンと残存する過剰のマグネシウムと塩化マグネシウムがスポンジ状の塊となっており、これを真空分離またはリーチングによって分離精製し、破碎してスポンジチタンとする。

【0005】これを溶解作業に都合の良いような形状に成型、改めて加熱溶解して、目的とする金属チタンのインゴットを得る。即ち、クロール法で目的とするインゴットを得るには、還元反応工程、真空分離工程、破碎工程および溶解工程の 4 段階の独立した工程を必要とする。

【0006】四塩化チタンをナトリウム還元でチタン金属を製造するハンター法も、上述したクロール法と同様、バッチ方式であり、還元反応工程、リーチング精製工程、破碎工程および溶解工程の 4 段階の独立した工程を必要とする。

【0007】ハロゲン化金属を還元剤金属で還元するにあたってバッチ方式によらず、反応温度を生成される金属の溶融温度以上に維持し、還元容器から冷却固化して連続的にインゴットを取り出す方法も提案されている。

【0008】例えば、特許番号第 255488 号には、反応容器内の下部開口部に金属チタンインゴットを挿入し、閉塞密閉した後、当該金属インゴットの頂部を電磁誘導加熱によって溶融して、溶融浴を形成させ、反応域の温度を金属チタンの融点以上に維持し、その温度における還元剤金属と還元剤金属塩化物の蒸気圧の総和以上の圧力下で四塩化チタンと還元剤金属とを反応させ、これにより生成される金属チタンと副生還元剤金属塩化物とを溶融体として維持した状態で昇沈分離して、生成金属チタンを上記チタン溶融浴と融合させ、この後、冷却

凝固させながら金属チタンをインゴットとして反応器から連続して抜き出すことからなる金属チタンの製造法が開示されている。

【0009】また、特開昭56-35733号公報には、塩化チタン蒸気と還元剤金属蒸気とを液状の生成金属チタンおよび蒸気状の還元剤金属塩化物が形成される条件下で反応させ、副生した還元剤金属塩化物を蒸気として回収し、熔融状の生成金属チタンを生成金属チタンの融点以下の温度に保持された鋳型内に集めて凝固させ、インゴットとして反応容器から引き出す金属チタンの製造法が開示されている。

【0010】また、特公昭46-19761号公報には、四塩化チタンの蒸気と液状の還元金属とを反応容器内の液体金属中に装入し、還元反応域をチタンの融点以上の温度とし、その温度に対応した還元剤金属塩化物の蒸気圧下で目的とする金属チタンおよび副生する還元剤金属塩化物を熔融状態で生成させ、比重差で生成金属チタンと副生した還元剤金属塩化物とを分離し、この後、反応容器から別々に系外に取り出す金属チタンの製造法が開示されている。

【0011】一方、金属チタン粉の製造には、水素化脆化粉碎脱水素法(HDH)、ガスアトマイズ法、スポンジファイン等があるが、何れもチタン金属製錬の中間製品であるスポンジチタンまたはチタン金属そのものを粉末製造の原料として使用し、いくつかの工程を経て製造するものである。

【0012】HDH法は、クロール法として一般的に広く用いられチタン金属製錬の中間製品である硬くて粘潤なスポンジチタンを加熱して、水素を含有させて脆化し、破碎し、この後、真空中で加熱脱水素し、分別して製造する。

【0013】HDH法による金属チタン粉の製造には、クロール法によるスポンジチタン製造の工程に加えて水素化、破碎、脱水素の独立した3段階の操作を必要とする。

【0014】ガスアトマイズ法は、例えば特開平5-93213号公報によれば、スポンジチタンまたは合金元素を混合したスポンジチタン、あるいは棒状に成形した金属を原料として用い、不活性ガスで霧化して金属チタン粉を製造する。

【0015】スポンジファインは、ハンター法として知られる四塩化チタンをナトリウム還元で金属チタンを製造する方法の中間製品であるスポンジチタンを分別、破碎精製して金属チタン粉を得る方法である。このスポンジチタンは、クロール法によるものと異なり、破碎し易く水素化脆化の工程は不要であるが、スポンジチタンの製造には、クロール法と類似の工程を要することから、生産性は低く、また、副産物処理その他の事情で現在、金属チタン粉の製造にはハンター法はほとんど用いられず、スポンジファインはほとんど生産されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】金属チタンのクロール法による製造方法は、以下のような問題を有していた。

(1) 反応生成物がスポンジ状態となって任意の場所に析出して、反応容器に強力に付着する。従って、その剥離に多大の労力を要するので、プロセスの連続化が困難である。

(2) 反応が不均一還元反応で、発生する多大の反応熱を迅速に除去することが困難である。従って、冷却に時間がかかり、反応熱の有効利用ができない。また反応が静的であるため、還元プロセスの速度を大幅に低下させ、生産能率を上げることが困難である。

(3) 高温での反応生成物のスポンジチタンは、活性で反応容器壁等からの汚染を受けやすく、分離工程で真空処理等の処理が必要である。

(4) バッチ式作業であるので熱損失を招き、労務費、設備費が高くつく。

【0017】金属チタンの金属ナトリウムによる還元法であるハンター法も、上述したクロール法と同様の問題を有していた。

【0018】これらの欠点を改良すべく提案された、ハロゲン化金属を還元剤金属で還元するにあたり、反応温度を反応生成物金属の融点以上に維持し、生成金属を熔融状態で得る方法は、上述したように、特許番号第255488号、特開昭56-35733号公報、特公昭46-19761号公報等が開示されているが、例えば、特許番号第255488号公報が開示された方法は、熔融状態で得られた生成物金属を冷却して、反応容器の下部開口部から連なる固体金属チタンに溶着させて連続的に引き抜くものであるが、これらは何れも反応域の温度がチタンの融点である1668℃を超える高温である。

【0019】従って、反応工程の進行のためには、高温で特に蒸気圧の高くなった還元剤金属や反応副生物の蒸気分圧以上の高い圧力、例えば、特開平5-93213号公報が開示された発明にあっては、反応域の温度1827℃、圧力48.6気圧以上に保持する必要がある。また、熔融状態の生成チタンを反応容器の下部開口部から凝固させながら連続的に引き出すために、厳密な温度調整と高温に耐える反応容器、高温における精密な機構とが必要となる。従って、還元反応を完全に行なわせ、生成金属チタンを凝固させて引き出すためには多くの問題があった。

【0020】また、金属チタン粉の製造には、何れも上記のクロール法等、チタン金属製錬の中間製品であるスポンジチタンまたは金属チタンそのものを粉末製造の原料として使用し、HDH法、ガスアトマイズ法等、更に幾つかの工程を経て製造する必要があった。

【0021】従って、この発明の目的は、四塩化チタンと還元金属とを直接接触させて金属チタンを得る従来法

に代え、熔融塩浴中において四塩化チタンをイオン化させ、電子とイオンとによる反応、即ち、後述するEMR概念によって四塩化チタンを還元し、かくして、金属チタンを低コスト且つ工業的規模で連続的に製造することができる方法および装置を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本願発明等は、金属化合物から還元金属による還元反応によって生成金属の熔融温度以下で金属を製造する熱化学反応について鋭意研究を重ねた結果、反応を媒介する反応媒体の電導性が良く、熱力学的条件を満足すれば、必ずしも金属化合物と還元金属とが接触する必要はなく、電子とイオンとによって反応が行われるという(EMR: Electronically Mediated Reaction)概念を過去に提案し、多くの基礎実験によってこれを立証した。

【0023】従来、反応生成物のチタンや副産物の塩化マグネシウムは、還元反応の進行を妨げると考えられてきたが、一連の実験の結果、これらの反応生成物は、反応を阻害するものではなく、条件によっては電子およびイオンの働く経路を確保し、還元反応を促進する働きもあることを知見した。

【0024】クロール法のように、四塩化チタンをマグネシウムで還元し、金属チタンを製造する熱化学反応では、反応は不均一であることから反応生成物の金属チタンはスポンジ状となり、その微細構造内部に過剰のマグネ



即ち、四塩化チタンのイオン化の媒体として、熔融塩を使用し、熔融塩中で四塩化チタンを還元させれば、反応生成物が分散析出し、クロール法のように混合物の塊にならない。このために、その後の分離、生成が容易に行なえる。この分離、生成は、例えば、比重差によって下部に金属チタン、上部に MgCl_2 という具合に行なえるので、金属チタンの抜き出しが容易に行なえるといった知見を得た。

【0028】この発明は、上記知見に基づきなされたものである。

【0029】請求項1記載の発明は、四塩化チタンを還元剤金属を用いて還元して金属チタンを製造する方法において、ハロゲン化熔融塩の存在下において還元反応を起こさせることに特徴を有するものである。

【0030】請求項2記載の発明は、前記四塩化チタンを気化することに特徴を有するものである。

【0031】請求項3記載の発明は、前記ハロゲン化塩は、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムまたはそれらの混合物、その他のハロゲン化物またはその混合物であることに特徴を有するものである。

【0032】請求項4記載の発明は、前記還元剤金属は、マグネシウムまたはナトリウムであることに特徴を有するものである。

*ネシウムや反応副産物の塩化マグネシウムが残存し、このスポンジチタンが反応容器壁に強固に付着して、その剥離に多大な労力を要する。

【0025】この発明では、ハロゲン化物をその熔融温度および還元金属の熔融温度以上に加熱保持して反応媒体とし、塩浴の物性に適合した条件を設定して、反応容器に設定したウェル攪拌機等の高性能攪拌機やガス流等によって攪拌し、固体あるいは熔融状態の還元金属を加えて流動する溶融体を反応場として積極的に利用して、還元金属を塩浴中に分散させる。これによって、上記EMR概念による電子とイオンとによる反応の場を提供することができる。この塩浴の中に四塩化チタンを気化して圧入する。これによって、四塩化チタンの還元金属による還元反応は、塩浴全体に生起し、金属チタン粉が塩浴中に分散して析出する。これを反応浴中の塩、反応副生物と共に抽出し、金属チタンを分離精製して金属チタン粉を得、必要に応じて成型溶解して金属チタンインゴットを製造するものである。四塩化チタンの供給、還元金属の供給、媒体溶融塩の補充および生成物の抽出等の一連の作業は連続して行なえる。

【0026】即ち、従来法は、下記(1)式の反応が、金属化合物と還元金属との直接接触による熱化学反応であったのに対して、熔融塩中で四塩化チタンをイオン化して、電子とイオンとによる反応(上記EMR概念)により還元して、金属チタンを得る。

【0027】

【0033】請求項5記載の発明は、前記還元剤金属を熔融状態に維持して前記四塩化チタンを還元することに特徴を有するものである。

【0034】請求項6記載の発明は、反応生成物である金属チタンとハロゲン化塩とを生成物分離装置によって連続的に分離することに特徴を有するものである。

【0035】請求項7記載の発明は、電解装置によってハロゲン化塩から金属のみを分離し、このようにして分離した金属を前記還元剤金属として循環使用することに特徴を有するものである。

【0036】請求項8記載の発明は、ハロゲン化塩、四塩化チタンおよび還元剤金属とを所定温度の基で反応させるための反応容器と、前記反応容器内の反応生成物を金属チタンとハロゲン化塩とに分離するための生成物分離装置とを備えたことに特徴を有するものである。

【0037】請求項9記載の発明は、前記四塩化チタンを気化して前記反応容器内に装入するための四塩化チタン搬送手段を備えていることに特徴を有するものである。

【0038】請求項10記載の発明は、前記還元剤金属を熔融状態に維持して前記反応容器内に装入するための還元剤金属搬送手段を備えていることに特徴を有するものである。

【0039】請求項11記載の発明は、反応生成物である金属チタンとハロゲン化塩とを連続的に分離するための生成物分離装置を備えていることに特徴を有するものである。

【0040】請求項12記載の発明は、ハロゲン化塩から金属のみを分離し、このようにして分離した金属を前記還元剤金属として循環使用するための電解装置を備えていることに特徴を有するものである。

【0041】

【発明の実施の形態】次に、この発明の金属チタンの製造装置の一実施態様を、図面を参照しながら説明する。

【0042】図1は、この発明の金属チタンの製造装置を示すブロック図である。

【0043】図1において、1は、加熱手段14を備えた反応容器、2は、反応容器1内に設けられた攪拌装置、3は、四塩化チタンの貯槽、4は、貯槽3内の四塩化チタンを後述する装入手段に搬送するための搬送手段、5は、四塩化チタンを反応容器1内に装入するための四塩化チタン装入装置、6は、後述する貯槽内の還元剤金属を反応容器1内に装入するための還元剤金属装入装置、7は、反応容器1内の反応生成物を取り出すための抽出装置、8は、生成物分離装置、9は、生成物精製装置、10は、電解装置、11は、還元剤金属の貯槽、12は、貯槽11内の還元剤金属を装入装置6に搬送するための搬送手段、そして、13は、製品貯槽である。

【0044】なお、装入装置4は、四塩化チタンを気化して反応容器1内に装入するものである。また、還元剤金属は、固体で反応容器1内に装入しても良いが、固体で装入すると、その溶解熱によって反応液の温度が低下して、均一な反応、即ち、金属チタン粉の均一な分散析出が阻害されるので、搬送手段12に加熱手段を設け、加熱手段によって還元剤金属を熔融状態にして反応容器1内に装入するのが好ましい。

【0045】以上のように構成される、この発明の金属チタンの製造装置によれば、以下のようにして金属チタンが製造される。

【0046】反応容器1内にハロゲン化塩を入れ、ハロゲン化塩を加熱手段14によって所定温度に加熱し、攪拌装置2によってハロゲン化熔融塩浴を攪拌する。なお、ハロゲン化塩は、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムまたはそれらの混合物、その他のハロゲン化物またはその混合物である。このようにして貯槽3内のハロゲン化塩浴を攪拌しながら、搬送手段4および装入装置5を介して、貯槽3内の四塩化チタンを反応容器1内に定量づつ装入する。同時に、搬送手段12および装入装置6を介して、貯槽11内のマグネシウムまたはナトリウムからなる還元剤金属を反応容器1内に定量づつ装入する。

【0047】このようにして、反応容器1内のハロゲン化塩浴中に四塩化チタンおよび還元剤金属が混入され、

攪拌されると、四塩化チタンが還元剤金属によって還元される。これによる反応生成物（金属チタン）と熔融塩との混合融体は、生成物分離装置8に送られる。ここで、金属チタン（融点1680℃）は、生成物分離装置8の下方に沈降し、塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ）は、熔融状態にあるので（融点700℃）、生成物分離装置8の上方に浮上する。

【0048】金属チタンは、融点の半分の温度以上であれば、焼結せず、焼結しない低温域に長時間保持することによって、均一な金属チタン粉が生成物分離装置8の下方に沈降する。沈降した金属チタン粉は、生成物精製装置9に送られ、ここで、冷却、洗浄された後、製品貯槽13内に送られる。

【0049】一方、副生成物である熔融塩の塩化マグネシウムは、750から800℃の温度に保たれたまま電解装置10に送られ、ここで、通常の公知の電解方法によって金属マグネシウムと塩素ガスとに分離される。金属マグネシウムは、貯槽11に送られ、還元剤金属として循環使用される。塩素ガスは、チタン原鉱石（ルチル等）から塩化チタンを製造する際の原料として再利用される。

【0050】

【実施例】次に、この発明の金属チタンの製造方法を、実施例によって更に詳細に説明する。なお、このときの金属チタンの製造装置は、上記実施態様におけると同様のものを使用した。

【0051】まず、軟鉄製の内径130cmの反応容器1を用意し、真空引きによって反応容器1内の空気をアルゴンガスに置換した。次いで、ハロゲン化塩としての4kgの塩化マグネシウムを反応容器1内に入れ、加熱手段14によってハロゲン化塩浴の温度を850℃に保持しつつ、攪拌装置2によって強制的に攪拌した。

【0052】次に、ハロゲン化塩浴を攪拌しながらハロゲン化塩浴中に、還元剤金属としてのマグネシウムと四塩化チタンとを装入した。ここで、マグネシウムは、装入装置12によって850℃に加熱し熔融させて装入し、四塩化チタンは、搬送装置4によって気化させて装入した。四塩化チタンの装入総量は、420g、マグネシウムは、反応当量値の1.5倍で、マグネシウムの装入総量は、160gであった。

【0053】反応容器1内での反応が終了した後、反応生成物と熔融塩との混合融体とを、生成物抽出装置7によって反応容器1外に取り出し、生成物分離装置8に移した。次いで、生成物分離装置8において、750から800℃の温度に24時間保持した。この結果、金属チタン粉が生成物分離装置8の下方に沈降し、塩化マグネシウムが生成物分離装置8の上方に浮上した。

【0054】次いで、このようにして、生成物分離装置8の下方に沈降した金属チタン粉を生成物分離装置8から取り出し、生成物精製装置9内で不活性ガスによって

冷却し、金属チタンの酸化防止のためにpH6の弱酸性液と多量の水とによって洗浄し、リーチングによって不純物を除去した。

【0055】このようにして、粒径数10 μ mから400 μ m程度の金属チタン粉を80g得ることができた。

【0056】一方、副生成物である溶融塩の塩化マグネシウムを、750から800℃の温度に保持したまま電解装置10に送り、ここで、通常の電解方法によって金属マグネシウムと塩素ガスとに分離した。そして、金属マグネシウムは、貯槽11に送って、還元剤金属として

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、四塩化チタンを還元剤金属を用いて還元して金属チタンを製造する方法において、ハロゲン化溶融塩の存在下において還元反応を起こさせることによって、従来法に比べて金属チタンを容易且つ安価に製造することができ、しかも、この発明の反応サイクルは、金属チタンの分離、生成から還元剤金属の循環再利用まで全て連続的

に行なえるといった有効な効果がもたらされる。

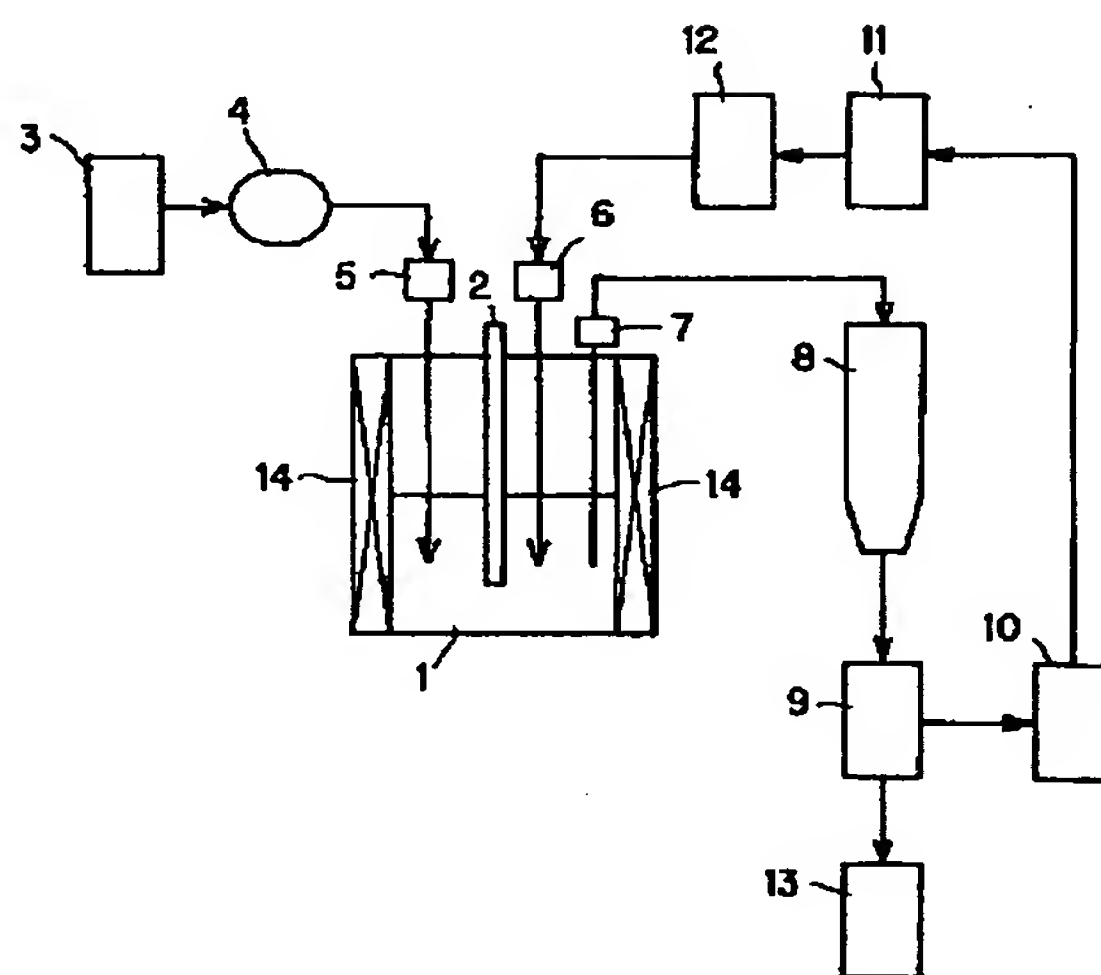
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の金属チタンの製造装置を示すブロック図である。

【符号の説明】

- 1：反応容器
- 2：攪拌装置
- 3：四塩化チタンの貯槽
- 4：四塩化チタンの搬送手段
- 5：四塩化チタンの装入装置
- 6：還元剤金属の装入装置
- 7：生成物抽出装置
- 8：生成物分離装置
- 9：生成物精製装置
- 10：電解装置
- 11：還元剤金属の貯槽
- 12：還元剤金属の装入装置
- 13：製品貯槽
- 14：加熱手段

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡部 徹
宮城県仙台市太白区長町5丁目3番1号
2405

(72)発明者 田中 淳一
神奈川県川崎市川崎区南渡田1番1号 鋼
管計測株式会社内

(72)発明者 藤谷 義
神奈川県川崎市川崎区南渡田1番1号 鋼
管計測株式会社内

(72)発明者 酒井 直秀
神奈川県川崎市川崎区南渡田1番1号 鋼
管計測株式会社内

(7)

特開2001-192748

(72)発明者 高橋 和秀
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 二上 ▲愛▼
東京都千代田区神田錦町2丁目11番地 有
限会社エヌ・ケイ・アール内
Fターム(参考) 4K001 AA27 BA08 DA11 EA04 HA07
KA08